



# Best Available Copy


## Process for the electrochemical methoxylation of ethers

**Patent number:** EP0965659  
**Publication date:** 1999-12-22  
**Inventor:** PUETTER HERMANN DR (DE); STECKHAN  
EBERHARD PROF DR (DE); KROENER LARS (DE);  
JOERISSEN JAKOB DR (DE); HOORMANN DIRK (DE);  
MERK CLAUDIA DR (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C25B3/02  
- **european:** C25B3/02  
**Application number:** EP19990111280 19990610  
**Priority number(s):** DE19981027322 19980619

**Also published as:**

 JP2000034590 (A)  
 DE19827322 (A1)

**Cited documents:**

 XP002115510

**Report a data error here**

**Abstract of EP0965659**

The electrochemical methoxylation of aliphatic or alicyclic mono- or di-ethers in the alpha -position is carried out by solid electrolyte technology using as electrolysis liquid an organic solution with no conductive salts, containing methanol, starting ether (I) (at least 1 mol.%) and optionally inert solvent. The methine, methylene or methyl groups in the alpha -position to an ether oxygen atom in aliphatic or alicyclic mono- or di-ethers (I) are electrochemically methoxylated to give compounds (II) in which at least one hydrogen atom in the group is substituted with methoxy. The process is carried out in a cell with a solid electrolyte consisting of cation exchange membrane(s) in direct contact with a cathode and anode, using as electrolysis liquid an organic solution with essentially no conductive electrolytes, containing: (a) 10-90 wt. % methanol; (b) 1-50 wt. % compounds selected from ethers (I) and (II) (the content of (I) being at least 1 mol. %); and (c) 0-30 wt. % inert solvent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
22.12.1999 Patentblatt 1999/51

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C25B 3/02

(21) Anmeldenummer: 99111280.6

(22) Anmeldetag: 10.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.06.1998 DE 19827322

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Pütter, Hermann, Dr.  
67433 Neustadt (DE)  
• Steckhan, Eberhard Prof. Dr.  
53340 Meckenheim (DE)  
• Kröner, Lars  
53225 Bonn (DE)  
• Jörisen, Jakob, Dr.  
44227 Dortmund (DE)  
• Hoormann, Dirk  
44141 Dortmund (DE)  
• Merk, Claudia, Dr.  
67117 Limburgerhof (DE)

(54) **Verfahren zur elektrochemischen Methoxyllierung von Ethern**

(57) Verfahren zur elektrochemischen Methoxyllierung von Methin-, Methylen- oder Methylgruppen aliphatischer oder alicyclischer Mono- oder Diether, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem Ether-Sauerstoffatom stehen (Ausgangsether) unter Bildung von Verbindungen, bei denen mindestens ein H-Atom der Methin-, Methylen- oder Methylgruppen der Ausgangsether durch eine Methoxygruppe substituiert ist (Methoxylierte Ether), in einer Elektrolysezelle, die aufgebaut ist aus

Lösungsmittels.

- einem Festkörperelektrolyten, der aus einer Kationenaustauschermembran oder mehreren übereinander liegenden Schichten von Kationenaustauschermembranen besteht, und
- einer Kathode und einer Anode, die mit diesem in direktem Kontakt stehen, unter Verwendung einer im wesentlichen Leitelektrolyt-freien organischen Lösung als Elektrolyseflüssigkeit, enthaltend

a) 10 bis 90 Gew.-% Methanol,

b) 1 bis 50 Gew.-% Verbindungen, ausgewählt aus Ausgangsethern und Methoxylierten Ethern, wobei der Anteil der Ausgangsether in der Elektrolyseflüssigkeit, bezogen auf den Anteil der Verbindungen in dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-% beträgt und

c) 0 bis 30 Gew.-% eines sonstigen inerten

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Methoxylierung von Methin-, Methyl- oder Methylgruppen aliphatischer oder alicyclischer Mono- oder Diether, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem Ether-Sauerstoffatom stehen (Ausgangsether) unter Bildung von Verbindungen, bei denen mindestens ein H-Atom der Methin-, Methyl- oder Methylgruppen der Ausgangsether durch eine Methoxygruppe substituiert ist (Methoxylierte Ether), in einer Elektrolysezelle, die aufgebaut ist aus

- einem Festkörperelektrolyten, der aus einer Kationenaustauschermembran oder mehreren übereinander liegenden Schichten von Kationenaustauschermembranen besteht, und
- einer Kathode und einer Anode, die mit diesem in direktem Kontakt stehen, unter Verwendung einer im wesentlichen Leitelektrolyt-freien organischen Lösung als Elektrolyseflüssigkeit, enthaltend

15

a) 10 bis 90 Gew.-% Methanol,

b) 1 bis 50 Gew.-% Verbindungen, ausgewählt aus Ausgangsethern und Methoxylierten Ethern, wobei der Anteil der Ausgangsether in der Elektrolyseflüssigkeit, bezogen auf den Anteil der Verbindungen in dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-% beträgt und

20

c) 0 bis 30 Gew.-% eines sonstigen inerten Lösungsmittels.

[0002] Es ist allgemein bekannt, die Solid-Polymer-Electrolyte Technology (SPE-Technologie) (vgl. "Ionenaustauscher-Membranen in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese", Dr.-Ing. Jakob Jörissen, Fortschritts Berichte VDI Reihe 3 Nr 442; Düsseldorf: VDI Verlag 1996, Kapitel 4) für die elektro-organische Synthese verschiedenartiger organischer Verbindungen einzusetzen. Bei dieser Technologie wirkt eine Ionenaustauscher-Membran als Festkörperelektrolyt, so daß elektrolytische Zellen auch ohne leitfähige Flüssigkeiten arbeiten können. Dieses Prinzip ermöglicht elektroorganische Synthesen an für die Substrate durchlässigen Elektroden ohne Zusatz von Leitelektrolyten.

[0003] Konkret wird z.B. die Methoxylierung von Furan mit Methanol beschrieben (loc. cit. Kapitel 4.3.3). Beim Einsatz von einer weitgehend wasserfreien Lösung von Methanol und Furan als Elektrolyseflüssigkeit wurde jedoch festgestellt, daß große Zellspannungen erforderlich sind.

[0004] Konventionelle Verfahren (Verfahren unter Verwendung von Leitelektrolyt-haltigen Elektrolyselösungen) zur elektrochemischen Methoxylierung von Methin-, Methyl- oder Methylgruppen aliphatischer oder alicyclischer Mono- oder Diether, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem Ether-Sauerstoffatom stehen, sind bereits bekannt:

[0005] Aus J. Am. Chem. Soc. 91 (1961) 2803 ist zu entnehmen, daß die Methoxylierung in Methanol in Gegenwart von Methanolat oder Ammoniumnitrat mit nur geringen Stromausbeuten durchführbar ist.

[0006] In Synthesis (1987) 1099 wird darüber berichtet, daß sich die Ausbeute des vorstehend beschriebenen Verfahrens verbessern ließe, wenn man Essigsäure als Lösungsmittel einsetzt. Dies trifft im wesentlichen nur auf die Materialausbeuten zu, sind doch die Stromausbeuten nach wie vor unbefriedigend.

[0007] Die DE-A-3000243 beschreibt die Methoxylierung der Ether in Elektrolysezellen, die unter Verwendung von glasartigem Kohlenstoff oder Platin als Anodenmaterialien durchgeführt wird. Bei diesem Verfahren ist die Regioselektivität unbefriedigend und die Stromausbeute läßt noch zu Wünschen übrig.

[0008] Aus der EP-A-283807 ist die Methoxylierung von Dimethoxyethan in Gegenwart von Triarylamminverbindungen als Redoxkatalysator bekannt. Hier ist die erforderliche Abtrennung des Redoxkatalysators als nachteilig anzusehen.

[0009] Die vorstehend beschriebenen Verfahren, die ohne Feststoffelektrolyt arbeiten, weisen den Nachteil auf, daß, bedingt durch die hohen Konzentrationen von Leitelektrolyten in der Elektrolyseflüssigkeit, die Ausbeuten noch zu Wünschen übrig lassen und die Isolierung der Produkte aufwendig ist. Dies liegt nicht nur daran, daß die Leitelektrolyte selbst abgetrennt werden müssen, sondern die Anwesenheit der Leitionen zeitigt auch eine erhöhte Bildung von Nebenprodukten bei der elektro-organischen Synthese der Wertprodukte.

[0010] Es bestand deshalb die Aufgabe, den Nachteilen der vorbekannten Verfahren zur anodischen Methoxylierung von Ethern abzuhefen.

[0011] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0012] Daß die Herstellung der Methoxylierten Ether durch anodische Methoxylierung der entsprechenden Ausgangsverbindungen nach der SPE- besonders vorteilhaft durchführbar ist, ist für den Fachmann unerwartet. Der Fachmann der sich vor das Problem gestellt sähe, ein Verfahren zur Methoxylierung der definitionsgemäßen Ether mit guten Stoff- und Stromausbeuten bereitzustellen, käme zu dem Ergebnis, daß dies nur unter Verwendung spezieller Leitelektrolyte, Katalysatoren oder Elektrodenmaterialien möglich ist. Er würde deshalb davon ausgehen müssen, daß sich ein

Verfahren, das nach der SPE-Technologie arbeitet, hierfür grundsätzlich nicht eignen würde, da es die Anwendung der als vorteilhaft bekannten Maßnahmen nicht zuläßt.

[0013] Auch aus der Tatsache, daß das Verfahren nach der SPE-Technologie bei der Methoxylierung von Furan vorteilhaft anwendbar ist, würde dem Fachmann keine Anregung zur Lösung des Problems geben, ist ihm doch bekannt, daß Heteroaromaten dieser Art elektronenreich sind und sich wesentlich leichter oxidieren lassen als die aliphatischen oder cycloaliphatischen.

[0014] Als Ausgangsverbindungen eignen sich aliphatische oder alicyclische Mono- oder Diether mit bevorzugt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen mit Methin-, Methylen- oder Methylgruppen, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem Ether-Sauerstoffatom stehen (Ausgangsether) wie 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran oder 1,4-Dioxan. Bei der erfindungsgemäßen Methoxylierung wird zumindest ein H-Atom dieser Methin-, Methylen- oder Methylgruppen durch eine Methoxygruppe substituiert.

[0015] Bevorzugt werden aus den Ausgangsethern die Methoxylierten Ether so hergestellt, daß man an jeder in  $\alpha$ -Stellung zum Ethersauerstoff befindlichen Methin-, Methylen- oder Methylgruppe nur ein einziges Wasserstoffatom durch eine Methoxygruppe substituiert.

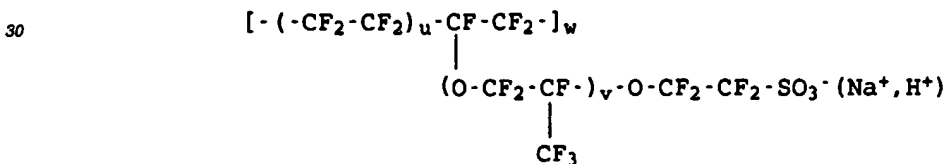
[0016] Besonders bevorzugt werden aus den Ausgangsethern die Methoxylierten Ether so hergestellt, daß man pro Molekül jeweils nur ein einziges Wasserstoffatom an einer Methylen- oder Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Ethersauerstoff durch eine Methoxygruppe substituiert.

[0017] Besonders eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von 1,1,2-Trimethoxyethan aus 1,2-Dimethoxyethan, von 2-Methoxytetrahydrofuran aus Tetrahydrofuran, 2-Methoxy-1,4-dioxan aus 1,4-Dioxan und 2-Methoxytetrahydropyran aus Tetrahydropyran.

[0018] Elektrolysezellen, die mit einem Solid-Polymer-Elektrolyte (SPE) arbeiten, sind allgemein bekannt (vgl. "Ionen-austauscher-Membranen in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese", Dr.-Ing. Jakob Jörissen, Fortschritts Berichte VDI Reihe 3 Nr 442; Düsseldorf: VDI Verlag 1996, Kapitel 4).

[0019] Als Kationenaustauschermembranen eignen sich besonders Polymere wie Polyethylen, Polyacrylate, Polysulfon und perfluorierte Polymere mit negativ geladenen Gruppen wie Carboxylat- und Sulfonatgruppen, die zu Folien verarbeitet sind.

[0020] Geeignete perfluorierte Polymere sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (I)



u= 5 bis 13,5

w= 500 bis 1500

v= 1,2 oder 3

[0021] In Formel (I) können die Sulfonatgruppen auch durch Carboxylatgruppen ersetzt sein.

[0022] Solche Folien sind handelsüblich und beispielsweise unter den Handelsnamen Nafion<sup>®</sup>, (Fa. E.I. Du Pont de Nemours and Company) und Gore Select<sup>®</sup> (Fa. W.L. Gore & Associates, Inc.) erhältlich.

[0023] Es hat sich teilweise als vorteilhaft herausgestellt, den Festkörperelektrolyten in Form eines mit einem gegebenenfalls N-alkylierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Carbonsäureamid gequollenen Gels einzusetzen, das erhältlich ist, indem man die Kationenaustauschermembran in dem Carbonsäureamid solange quellen läßt, bis das entstandene Gel das 1,2 bis 10 fache Gewicht der eingesetzten Kationenaustauschermembran aufweist. Die Gewichtszunahme läßt sich ermitteln, indem man die Membran vor der Quellung wiegt, unmittelbar nach der Herausnahme aus dem Quellmedium durch Abtupfen mit einem saugfähigen Vlies von der es benetzenden Flüssigkeit befreit und direkt danach eine Differenzwägung durchführt.

[0024] Besonders vorteilhaft führt man die Quellung mit N,N-Dimethylformamid durch. Die Quellung wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 50 bis 120° durchgeführt.

[0025] Bei dem Festkörperelektrolyten kann es sich um eine einzige Kationenaustauschermembran oder um eine Schicht aus mehreren, bevorzugt 2 bis 10 Membranen übereinander handeln. Der Festkörperelektrolyt weist günstigerweise eine Dicke von 0,025 bis 0,2 mm auf.

[0026] Als Anoden- oder Kathodenmaterialien, die bevorzugt ganzflächig mit dem Festkörperelektrolyt in Kontakt ste-

hen, kommen poröse, elektrisch leitfähige Materialien, insbesondere Graphitfilzplatten, Kohlefilzplatten, oder textile Materialien, die an der Kontaktfläche zum Festkörperelektrolyten mit Kohlenstoff bedeckt sind, in Betracht.

[0027] Die Elektrolyseflüssigkeit enthält bevorzugt 50 bis 99, besonders bevorzugt 70 bis 97 Gew.-% Methanol.

[0028] Weiterhin enthält die Elektrolyseflüssigkeit 1 bis 50, bevorzugt 3 bis 30 Gew.-% Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen, bestehend aus aliphatischen und alicyclischen Mono- oder Diethern mit bevorzugt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen mit Methin-, Methylen- oder Methylgruppen, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem Ether-Sauerstoffatom stehen (Ausgangsether), und den entsprechenden Methoxylierten Ethern, wobei der Anteil der Ausgangsether an Verbindungen in dieser Gruppe mindestens 1 Mol-% beträgt.

[0029] Als Lösungsmittel, die gegebenenfalls, bevorzugt in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% in der Elektrolyseflüssigkeit enthalten sind, sind inerte organische Lösungsmittel sowie Wasser geeignet. Derartige organische Lösungsmittel, die unter den Verfahrensbedingungen praktisch keine Reaktion eingehen sind beispielsweise ggf. N-alkylierten C<sub>3</sub>- bis C<sub>15</sub>-Carbonsäureamide wie Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamide, N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon sowie Benzamid, N-alkylierte Harnstoffe mit 3 bis 15 C-Atomen wie N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, Ether, Acetonitril, Benzonitril, Sulfolan, und Ester wie Essigsäuremethylester. Im allgemeinen beträgt der Anteil von Wasser in der Elektrolyseflüssigkeit nicht mehr als 10, bevorzugt 2 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,5 Gew.-%.

[0030] Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung ist besonders einfach, wenn man zur Methoxylierung von Tetrahydrofuran als Elektrolyseflüssigkeit eine Mischung von Tetrahydrofuran und Methanol einsetzt, wobei der Anteil an Tetrahydrofuran 0,2 bis 1 mol/l beträgt.

[0031] Die Elektrolyseflüssigkeit enthält im wesentlichen keine der ansonsten in konventionellen Zellen eingesetzten Leitelektrolyte wie Säuren, Laugen oder Leitelektrolyte, d.h., daß sie im allgemeinen weniger als 10, besonders bevorzugt weniger als 1, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% dieser Leitelektrolyte enthält.

[0032] Zweckmäßigerweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, daß die Elektrolyseflüssigkeit die Anode parallel zur Grenzfläche Festkörperelektrolyt/Anode bevorzugt kontinuierlich durchströmt. Geeignet sind Strömungsgeschwindigkeiten der Elektrolyseflüssigkeit relativ zur Anode von 1 bis 10 cm/s.

[0033] Die Stromdichte beträgt im allgemeinen 0,1 bis 40, bevorzugt 1 bis 10 A/dm<sup>2</sup>. Die Spannungen, die erforderlich sind, diese Stromdichten zu erreichen, betragen im allgemeinen 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 Volt. Bei höheren Spannungen besteht die Gefahr der irreversiblen Schädigung des Festkörperelektrolyten.

[0034] Entsprechend der Funktionsweise von Elektrolysezellen, die mit Kationenleistungsmembranen als Festkörperelektrolyt arbeiten, werden an der Kathode üblicherweise Protonen zu Wasserstoff reduziert.

[0035] Die Zellen, in denen sich das Verfahren ausüben läßt, sind bekannt und beispielsweise in loc. cit, Kapitel 4.2 sowie in der DE-A-19533773 beschrieben.

[0036] Für die Ausübung des Verfahrens im industriellen Maßstab eignen sich insbesondere die in der DE-A-19533773 beschriebenen seriell geschalteten Plattenstapelzellen.

[0037] Diese Plattenstapelzellen sind aus miteinander in Kontakt stehenden, parallel zueinander ausgerichteten Schichten aufgebaut, wo-bei sich die Schichten aus dem porösen, elektrisch leitfähigen Material und die aus dem Festkörperelektrolyten abwechseln. Der grundsätzliche Aufbau von Plattenstapelzellen ist beispielsweise aus "Experiences with an Undivided Cell", Franz Wenisch et al., AIChE Symposium Series No 185, Vol. 75, Seiten 14 bis 18 bekannt.

[0038] Im allgemeinen ist die Temperatur, bei der man die Elektrolysezellen betreibt, unkritisch. Besonders lange Standzeiten lassen sich erzielen, wenn man sie bei der Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit oder einer Temperatur bis zu 5°C unterhalb des Siedepunktes betreibt.

[0039] Die Methoxylierten Ether, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen als Gemisch mit den Ausgangsverbindungen anfallen, können nach allgemein bekannten Verfahren wie Kristallisation oder Destillation oder chromatographisch getrennt werden.

#### 45 Experimenteller Teil

[0040] Die Versuchsanordnung entsprach einer Kapillarspaltzelle im Batchbetrieb, in der abwechselnd stoffdurchlässige Graphitfilzelektroden und Ionenaustauschermembranen gestapelt werden. Durch die Größe der Zelle war maximal eine Höhe von 5 Membranen möglich. Die Stromausbeute wurde dadurch quasi verfünffacht, bzw. die Reaktionszeiten verkürzt sich bei gleicher Stromdichte.

#### Sonstige Betriebsbedingungen und experimentelle Ergebnisse

[0041] Die Betriebsbedingungen und experimentelle Ergebnisse bei der Umsetzung von THF in Methanol sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0042] Besonders hohe Stromausbeuten von über 90% konnten mit Stromdichten von 30 mA/cm<sup>2</sup> und Substratkonzentrationen von 1 Mol/l erreicht werden.

[0043] Die Betriebsbedingungen und experimentelle Ergebnisse bei der Umsetzung diverser anderer Ether sind in

Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1

Betriebsbedingungen und Ausbeuten der THF-Oxidationen						
Ionenaustauschermembranentyp	Kationenaustauscher-Membran (Nafion® 117)					
Elektrodenmaterial	Graphitfilz (Sigratherm®)					
Membranfläche	16cm <sup>2</sup>					
Stromdichte	35mA/cm <sup>2</sup>					
Umsatz [F/mol]	2					1
Konzentration THF [mol/l]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1
Stromausbeuten [%]	27,1	41	57,8	62,4	66,3	46,2

Tabelle 2

Betriebsbedingungen der Ether-Oxidationen			
Ionenaustauschermembran	Kationenaustauscher-Membran (Nafion® 117)		
Elektrodenmaterial	Graphitfilz (Sigratherm®)		
Membranfläche	16cm <sup>2</sup>		
Stromdichte	35mA/cm <sup>2</sup>		
Stromeinsatz [F/mol]	2		
Substrat	Dimethoxyethan	Tetrahydropyran	Dioxan
Produkt	1,1,2-Trimethoxyethan	2-Methoxytetrahydropyran	2-Methoxy-1,4-dioxan
Konzentration Ether [mol/l]		0,25	
Stromausbeute [%]	49	42	39
Selektivität	>98%	>95%	ca. 55%
weitere Hauptprodukte	<2%	<5%	34%
Neben-/Folgeprodukte	<2%	<5%	<2%

### Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Methoxylierung von Methin-, Methylen- oder Methylgruppen aliphatischer oder alicyclischer Mono- oder Diether, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem Ether-Sauerstoffatom stehen (Ausgangsether) unter Bildung von Verbindungen, bei denen mindestens ein H-Atom der Methin-, Methylen- oder Methylgruppen der Ausgangsether durch eine Methoxygruppe substituiert ist (Methoxylierte Ether), in einer Elektrolysezelle, die aufgebaut ist aus
  - einem Festkörperelektrolyten, der aus einer Kationenaustauschermembran oder mehreren übereinander liegenden Schichten von Kationenaustauschermembranen besteht, und
  - einer Kathode und einer Anode, die mit diesem in direktem Kontakt stehen, unter Verwendung einer im wesentlichen Leitelektrolytfreien organischen Lösung als Elektrolyseflüssigkeit, enthaltend

a) 10 bis 90 Gew.-% Methanol,

b) 1 bis 50 Gew.-% Verbindungen, ausgewählt aus Ausgangsethern und Methoxylierten Ethern, wobei der Anteil der Ausgangsether in der Elektrolyseflüssigkeit, bezogen auf den Anteil der Verbindungen in dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-% beträgt und

5 c) 0 bis 30 Gew.-% eines sonstigen inerten Lösungsmittels.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Anode um eine Schicht eines porösen, elektrisch leitfähigen Materials handelt, das ganzflächig mit dem Festkörperelektrolyt in Kontakt steht.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Anode um eine Graphitfilzplatte, eine Kohlefilzplatte, oder ein textiles Material handelt, das an der Kontaktfläche zum Festkörperelektrolyten mit Kohlenstoff bedeckt ist.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyseflüssigkeit die Anode parallel zur Grenzfläche Festkörperelektrolyt/Anode durchströmt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren in einer seriell geschalteten Plattenstapelzelle durchführt, die aufgebaut ist aus miteinander in Kontakt stehenden, parallel zueinander ausgerichteten Schichten, wobei sich die Schichten aus dem porösen, elektrisch leitfähigen Material und die aus dem Festkörperelektrolyten abwechseln.
- 20 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Festkörperelektrolyt eine perfluorierte Kationenaustauschermembran oder ein Gel aus einer perfluorierten Kationenaustauschermembran und einem gegebenenfalls N-alkylierten Carbonsäureamid mit 1 bis 15 C-Atomen einsetzt, das erhältlich ist, indem man die perfluorierte Kationenaustauschermembran in dem Carbonsäureamid solange quellen läßt, bis das entstandene Gel das 1,2 bis 10 fache Gewicht der eingesetzten Kationenaustauschermembran aufweist.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Quellung der perfluorierten Kationenaustauschermembran N,N-Dimethylformamid einsetzt.
- 30 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolysezelle bei der Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit oder einer Temperatur bis zu 5°C unterhalb des Siedepunktes betreibt.
- 35 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den Ausgangsethern die Methoxylierten Ether herstellt, indem man pro Molekül Ausgangsether jeweils nur ein einziges Wasserstoffatom an einer Methin-, Methylen- oder Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Ethersauerstoff durch eine Methoxygruppe substituiert.
- 40 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsether 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran oder 1,4-Dioxan einsetzt.
- 45 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man aus 1,2-Dimethoxyethan 1,1,2-Trimethoxyethan herstellt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man aus Tetrahydrofuran 2-Methoxytetrahydrofuran herstellt.
13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man aus Tetrahydropyran 2-Methoxy-tetrahydropyran und aus 1,4-Dioxan 2-Methoxy-1,4-dioxan herstellt.
- 50 14. Verfahren nach den Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Elektrolyseflüssigkeit eine Mischung von Tetrahydrofuran und Methanol einsetzt, wobei der Anteil an Tetrahydrofuran 0,2 bis 1 mol/l beträgt.

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 1280

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	JÖRISSEN J.: "Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (spe) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes" ELECTROCHIMICA ACTA, Bd. 41, Nr. 4, 1996, Seiten 553-562, XP002115510 see whole document -----	1	C2583/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 16. September 1999	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**